

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公告 昭和61年(1986)8月29日

H 01 M 6/18

7239-5H

発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 固体電解質電池

⑯ 特 願 昭54-128684

⑰ 公 開 昭56-52880

⑱ 出 願 昭54(1979)10月4日

⑲ 昭56(1981)5月12日

⑳ 発 明 者 外 郎 正 門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
 ㉑ 発 明 者 森 垣 健 一 門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
 ㉒ 発 明 者 岡 崎 良 二 門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
 ㉓ 出 願 人 松下電器産業株式会社 門真市大字門真1006番地
 ㉔ 代 理 人 弁理士 中尾 敏男 外1名
 ㉕ 審 査 官 鈴木 隆 盛
 ㉖ 参 考 文 献 特開 昭54-99937(JP, A)

1

2

㉗ 特許請求の範囲

1 リチウム、マグネシウム、カルシウムおよび銀からなる群より選ばれた1種あるいはそれらの合金よりなる負極活物質と、ハロゲンと有機ヘテロ環化合物との電荷移動錯体よりなる正極活物質と、前記負極活物質に電気的に当接された負極集電体とを有し、この負極集電体は絶縁体兼封口パッキングとともに前記負極活物質を挟持する周縁部分の一部を除き、負極活物質と当接する部分が電気絶縁性被膜で覆われていることを特徴とし

発明の詳細な説明

本発明は、リチウム、マグネシウム、カルシウムおよび銀からなる群より選ばれたいずれか1種の金属あるいはそれらの合金よりなる負極活物質と、ハロゲンと有機ヘテロ環化合物との電荷移動錯体を正極活物質とする固体電解質電池の放電性能の改良に関する。

リチウム、マグネシウム、カルシウムおよび銀あるいはそれらの合金を負極活物質とし、ハロゲンと有機ヘテロ環化合物との電荷移動錯体を正極活物質とする固体電解質電池は、正極活物質と負極活物質とを直接接触させるだけで、正極活物質と負極活物質との接触界面に、負極活物質の金属イオンと正極活物質のハロゲンイオンとより成る

セパレータの働きをして、電圧が0.7~3.5Vの高エネルギー密度電池を容易に構成することができる。

例えば、負極活物質に金属リチウム、正極活物質にヨウ素と沃化1-アルキルピリジニウムとの錯体を用いたものでは、電圧が約3.0V、エネルギー密度が450mWh/ccの高エネルギー電池が得られる。

このように、高エネルギー密度でかつ電池構成も容易であり、しかも従来の溶液型の電解質を用いた電池に較べて、固体電解質を用いていることから漏液の心配のないという特徴を有している固体電解質電池は、供給できる電流の大きさが、溶液型の電解質を用いる電池に較べてその10~100分の1程度であるが、近年の電子機器の小型化に伴う低消費電流化にあいまって、注目されてきている。

そして、この固体電解質電池の形状について電子機器用途として要求されていることの1つに、電池の薄形化がある。

ところが、このような薄形化をはかる際に問題となるのは、負極活物質、正極活物質共に薄膜状のものを用いる必要があることである。

このうちの負極活物質は、通常空気中では反応性に富みかつ電池容器を提供するのに十分な機械強度が不足する。従って、この負極活物質はステ

3

ンレス鋼板とかNiメッキを施した鋼板を負極集電体として、該負極集電体に当接する形で電池容器内に配置される。

しかし、負極活物質としての金属材料のうち、前述したような、正極活物質と接触することによりイオン伝導性を有した固体電解質層を形成して正極活物質と電氣的に隔離される効果は、現在のところリチウム、マグネシウム、カルシウムおよび銀を除いては得られないため、電池構成にあつては内部短絡を防ぐために該負極集電体と、正極活物質とが接しない構造が必要とされ、例えば、負極活物質集電体と絶縁体とで挟持する方法などいくつかの構造が提案されている。

しかしながら、薄形電池の場合に必要なとされる薄膜状の負極活物質にあつては、たとえ負極集電体と正極活物質とが接しない構造をとつても、薄膜状の負極活物質に均一な厚みを与えることは至難である。

また、正極活物質と接する負極活物質面を放電反応に対して同程度の活性度に保つことは、電池組み立て時の微量水分あるいは空気中の酸素の影響による酸化物、あるいは水酸化物の部分的な形成により困難である。従つて、電池放電に際しては、負極活物質の重量あるいは平均的な厚さで、あらかじめ設定された規定の放電寿命に達する以前に、負極活物質中で厚さが比較的薄くなつた箇所あるいは酸化物あるいは水酸化物の形成による汚れない放電反応に際しては比較的活性であると考えられる箇所では、負極活物質は完全に固体電解質層に変化しており、該固体電解質層を介して負極集電体と正極活物質は接続されることになる。そして、該固体電解質層は、未反応の正極活物質であるハロゲン分子あるいはポリハロゲンイオンの該層内への拡散移動により、ハロゲン過剰の金属ハロゲン塩となり、電子伝導性を帯びてくるため、負極集電体と正極活物質とを電氣的に接続して電池の内部短絡をもたらし、放電電圧の急激な低下を招くという問題があつた。

本発明は、かかる欠点を負極集電体のうち、正極と負極とを電氣的に隔てる絶縁体兼封口パッキングとともに、負極活物質を挟持する周縁部分の部分を除き、少なくとも正極活物質に対抗した負極活物質に当接する部分を電気絶縁性被膜で覆うことにより、解決したものである。

4

このように電池を構成することで、電池放電反応により部分的に負極活物質が消失した場合においても、負極集電体と正極活物質との電氣的な接続を発生し難くして、内部短絡のし難い放電性能の安定した電池を提供しようとするものである。

以下、実施例により本発明を詳細に説明する。

第1図は、従来の外径が22.4mm、厚さが1.0mmのコイン形固体電解質電池の断面図である。図中、1は負極集電体を兼ねたSUS 304鋼板よりなる封口板、2は正極集電体を兼ねたスーパーフェライトステンレス鋼よりなる電池容器、3はフッ素樹脂よりなる正極と負極とを電氣的に隔てる絶縁体兼封口パッキング、4は窒素原子1個当たり沃素原子17個を有したポリ沃化1-ブチルピリジニウム電荷移動錯体よりなる正極活物質重量部に対して、クロマトグラフ用シリカゲル1重量部を混合してなる正極合剤、5は厚さ0.15mmの金属リチウム板よりなる負極活物質である。

第2図は、第1図の楕円で囲んだ部分イの20℃、30μA定電流下で、電池放電後における状態を示した拡大断面図である。図中、3は主に放電反応により形成された固体電解質層である。

金属リチウム負極5は、放電反応に際して比較的活性かあるいは厚さが比較的薄くなつたと考えられる5a部、および5b部において完全に消費され尽くされており、固体電解質層6により負極集電体1と正極合剤4とが接続される。

第7図のCは、放電後に第2図に示す断面を有した電池の放電中の電圧を示しており、放電途中において電圧の急激な低下が生じていることがわかる。

第3図は、本発明の実施例の1つで、負極集電体が電気絶縁性被膜を有した外径22.4mm、厚さ1.0mmのコイン形固体電解質電池の断面図である。この第3図中、第1図と同一番号で示す部分は、同一の電池構成要素らなっている。7は本発明に従つて、負極集電体1に形成した気絶縁性被膜で、これは正極と負極とを電氣的に隔てる絶縁体兼封口パッキング3とともに、負極活物質5を挟持する周縁1a部を除いた負極集電体1の負極活物質と当接する面を被覆するように設けられている。

本実施例では、被膜7には石油ベンジンにポリブデンを溶解してなる溶液を、少なくとも、正極

5

合剤と対抗した負極活物質に当接する負極集電体部分に塗布乾燥することで得た厚さ約10~20 μ の粘着性のポリブテン被膜を用いている。

第4図は、第3図の楕円で囲んだ部分イの、20℃30 μ A定電流下で電池放電後における状態を示した拡大断面図である。第2図と同様、金属リチウム負極5は、その一部すなわち5cおよび5d部において完全に消費され尽くされている。第7図のAは、放電後第4図に示す断面を有した電池の放電中の電圧を示しているが、従来の電池cのような、放電途中における急激な電圧の劣化が生じておらず、本発明に従う電気絶縁性被膜7が有効に作用していることを示している。

第5図は、本発明のもう1つの実施例であり、本発明に従って電気絶縁性被膜を有した外径22.4mm、厚さ1.0mmのコイン形固体電解質電池の断面図である。図中、8はスーパーフェライトステンレス鋼板よりなる正極集電体を兼ねた封口板、9はスーパーフェライトステンレス鋼板よりなる電池容器を兼ねる負極集電体である。又、10は本発明に従って、正極と負極とを電気的に隔てる絶縁体兼封口パッキング3とともに負極活物質5を挟持する負極集電体9の周縁9a部を除いた負極集電体の負極活物質と当接する面を被覆する電気絶縁性被覆である。

本実施例では、電気絶縁性被膜10には四フツ化エチレン樹脂の水性懸濁液を塗布焼き付けすることにより得た、厚さ約5~10 μ の四フツ化エチレン樹脂被膜を用いている。第6図は第5図の楕円で囲んだ部分の20℃、30 μ A定電流下で電池放電後における状態を示した拡大断面図である。第2図、第4図と同様、金属リチウム負極5はその一部5e、5f部において完全に消費され尽くし

6

ている。第7図のBは、放電後第4図に示す断面を有した電池の放電中の電圧を示しているが、従来の電池Cのような、放電途中における急激な電圧劣化は生じておらず、本発明に従う電気絶縁性被膜10が有効に作用していることがわかる。以上本発明に従えば、きわめて放電電圧の安定した固体電解質電池を提供することができる。

なお、本発明でいう、負極活物質5を絶縁体兼封口パッキング3とともに挟持する負極集電体部分とは、電池放電によって、負極活物質が消費された場合においても、前記パッキングとともに負極活物質の挟持を保持し続けている負極集電体の周縁部分を指している。

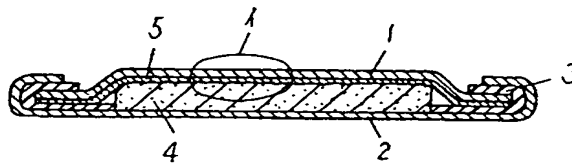
上述の放電電圧の急激な低下を防止するという目的を達成するためには、本発明者らは検討したところでは、絶縁体兼封口パッキングと負極集電体とで負極活物質の挟持が始まる部分から、負極活物質の厚さの3倍以上で、かつ負極活物質との電気的接続を断たない範囲で、負極集電体に電気絶縁性被膜を外方向へ広く塗布しておくことにより、これを良好に達成することができる。

図面の簡単な説明

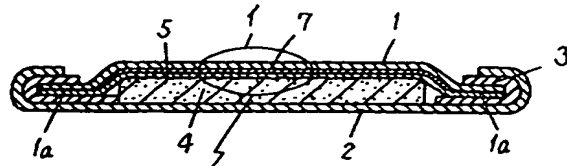
第1図は従来のコイン形固体電解質電池の断面図、第2図は同イ部分の拡大断面図、第3図は本発明の一実施例におけるコイン形固体電解質電池の断面図、第4図は同イ部分の拡大断面図、第5図は本発明の別の実施例における固体電解質電池の断面図、第6図は同イ部分の拡大断面図、第7図は電池の放電時の電圧変化を示す図である。

1、9……負極集電体、2、8……正極集電体を兼ねた電池容器、3……絶縁体兼封口パッキング、4……正極合剤、5……負極活物質、6……固体電解質層、7、10……電気絶縁性被膜。

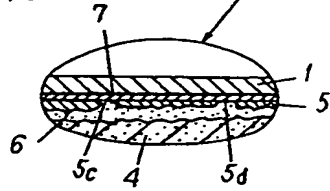
第1図



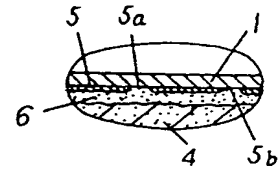
第3図



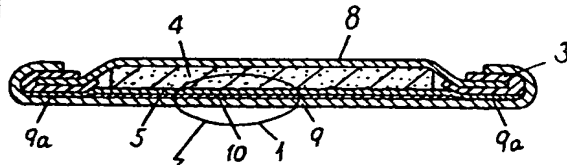
第4図



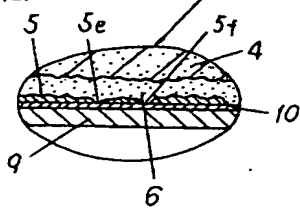
第2図



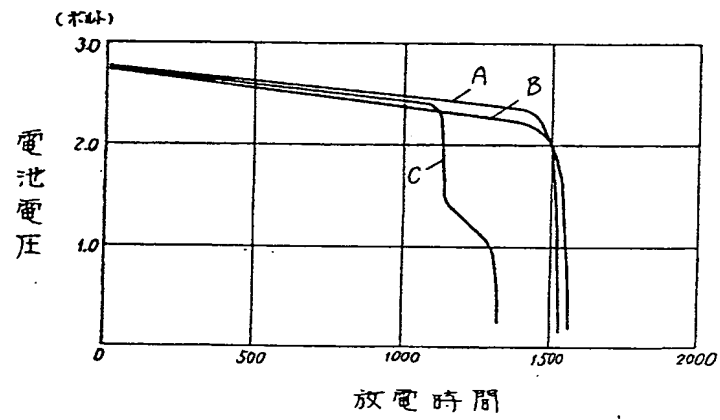
第5図



第6図



第7図





PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **56052880 A**(43) Date of publication of application: **12.05.81**

(51) Int. Cl

H01M 6/18
H01M 2/26
H01M 4/06

(21) Application number: **54128684**(22) Date of filing: **04.10.79**(71) Applicant: **MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD**

(72) Inventor: **TONOMURA TADASHI**
MORIGAKI KENICHI
OKAZAKI RYOJI

(54) SOLID ELECTROLYTE BATTERY**(57) Abstract:**

PURPOSE: To prevent the abrupt depression of a discharge voltage by covering with an insulating film the part which touches to a negative electrode of a negative collector where the negative electrode is composed of a metal such as lithium and a positive electrode is composed of a charge transfer complex of halogen and organic hetero ring compound.

CONSTITUTION: A thin solid electrolyte battery comprises a negative electrode 5 of lithium, magnesium, calcium, or silver, a positive electrode 4 of a charge transfer complex of halogen and organic hetero ring compound such as polyiodo 1-butyl pyridinium charge transfer complex, and a solid electrolyte 6 which forms at the contact surface of both electrodes, and a negative collector 1 and a sealing packing 3 which serves also as an insulator are covered together with an insulating film 7 such as polybutene on the part touching to the negative electrode 5 excepting the periphery 1a of the collector 1 supporting the negative electrode 5. Thus the positive electrode 4 will not short-circuit to the collector through the electrolyte 6 even when thin parts of negative electrode 5c, 5d wear

completely due to uneven thinning of the negative electrode 5, and the abrupt drop of voltage during discharging can be prevented.

COPYRIGHT: (C)1981,JPO&Japio

